

JP2001278971

**Title:**  
**POLYESTER PRODUCTION METHOD**

**Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a production method of polyester which has an excellent color tone, few foreign matters in its polymer, and has an outstanding melt heat stability. **SOLUTION:** When a trimethylene glycol ester of an bifunctional aromatic carboxylic acid and/or its low polymerizate or tetramethylene glycol ester of the carboxylic acid and/or its low polymerizate is subjected to a polycondensation reaction in the presence of a catalyst to produce a polyester, a reaction product obtained from previous reaction between a specific titanium compound and a phosphorus compound is used as this catalyst at the molar rate of (1/1)-(3/1).

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-278971  
(P2001-278971A)

(43) 公開日 平成13年10月10日 (2001.10.10)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 8 G 63/85

識別記号

F I  
C 0 8 G 63/85ページ\* (参考)  
4 J 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-93997(P2000-93997)

(22) 出願日 平成12年3月30日 (2000.3.30)

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 山本 智義

愛媛県松山市北吉田町7番地 帝人株式会  
社松山事業所内

(74) 代理人 10007/2G3

弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステルの製造方法

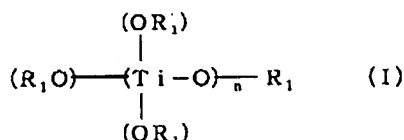
(57) 【要約】

【課題】 良好な色調を有し、ポリマー中異物も少なく  
熔融熱安定性に優れたポリエステルの製造方法を提供す  
ること。

【解決手段】 二官能性芳香族カルボン酸のトリメチレ  
ングリコールエステルおよび／もしくはその低重合体ま  
たはテトラメチレングリコールエステルおよび／もしくは  
はその低重合体を、触媒の存在下重縮合反応させてポリ  
エステルを製造するに際し、該触媒として特定のチタン  
化合物とリン化合物とをモル比で (1/1) ~ (3/  
1) の割合で予め反応させて得られる反応生成物を使用  
する。

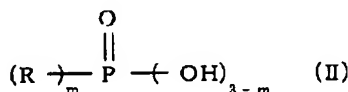
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 二官能性芳香族カルボン酸のトリメチレングリコールエステルおよび／もしくはその低重合体またはテトラメチレングリコールエステルおよび／もしくはその低重合体を、チタン系重縮合触媒の存在下重縮合反応させて得られる、下記(a)～(b)の各要件を同時に満足するポリエステルを製造するに際し、該チタン系重縮合触媒として下記一般式(I)で表される化合物と、下記一般式(II)で表されるリン化合物とをリン／チタン原子換算のモル比で(1/1)～(3/1)で反応させて得られる化合物を、二官能性芳香族カルボン酸のエチレングリコールエステルおよび／またはその低重合体を構成する全酸成分を基準としてチタン原子換算



(R<sub>1</sub>は炭素数2～10個のアルキル基を、nは1～3の整数を示す。)

## 【化2】

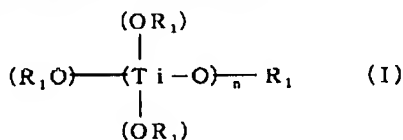


(Rは



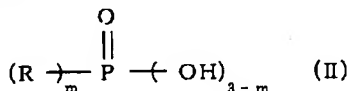
であり、かつn=0～3、m=1～2である。)

【請求項2】 チタン系重縮合触媒として、下記一般式

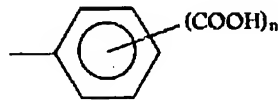


(R<sub>1</sub>は炭素数2～10個のアルキル基を、nは1～3の整数を示す。)

## 【化4】



(Rは



であり、かつn=0～3、m=1～2である。)

## 【化5】

で10～40mmol%添加することを特徴とする、ポリエステル製造方法。

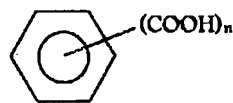
(a) 該ポリエステルを290℃、真空下で10分間溶解し、これをアルミニウム板上で厚さ3.0±1.0mmのプレートに成形後ただちに氷水中で急冷し、該プレートを160℃、1時間乾燥結晶化処理後、色差計調整用の白色標準プレート上に置き、プレート表面の色調をミノルタ社製ハンター型色差計CR-200を用いて測定した時のL値が80.0以上、b値が-2.0～5.0の範囲にあること。

(b) 実質的にコバルト成分を含まないこと。

## 【化1】

(I)で表される化合物と下記一般式(II)で表されるリン化合物とを反応させる以前の任意の段階で、あらかじめ、該一般式(I)化合物と下記一般式(III)で表される芳香族多価カルボン酸またはその無水物とを反応させてチタン化合物を得、次いで該チタン化合物と下記一般式(II)で表されるリン化合物とをリン／チタン原子換算のモル比で(1/1)～(3/1)で反応させて得られる化合物を用いる、請求項1記載の製造方法。

## 【化3】



(nは2～4の整数。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はポリエステルの製造方法に関し、さらに詳しくは、良好な色調を有し、異物が少なく、且つ熔融熱安定性の優れたポリエステルの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリエステル、特にポリトリメチレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレートは、そ

の機械的、物理的、化学的性能が優れているため、繊維、フィルム、その他の成形物に広く利用されている。

【0003】例えばポリトリメチレンテレフタレートは、通常テレフタル酸とトリメチレングリコールとを直接エステル化反応させるか、テレフタル酸ジメチルのようなテレフタル酸の低級アルキルエステルとトリメチレングリコールとをエステル交換反応させるかまたはテレフタル酸とトリメチレンオキサイドとを反応させるしてテレフタル酸のグリコールエステルおよび／またはその低重合体を生成させ、次いでこの反応生成物を重合触媒の存在下で減圧加熱して所定の重合度になるまで重縮合反応させることによって製造されている。

【0004】この重縮合反応段階で使用する触媒の種類によって、反応速度および得られるポリエステルの品質が大きく左右されることはよく知られており、ポリトリメチレンテレフタレートの重縮合触媒としては、アンチモン化合物が優れた重縮合触媒性能を有し、色調の良好なポリエステルが得られるなどの理由から最も広く使用されている。

【0005】しかしながら、アンチモン化合物を重縮合触媒として使用した場合、得られたポリエステルは、時間にわたって連続的に溶融紡糸すると口金孔周辺に異物（以下、単に口金異物と称することがある。）が付着堆積し、溶融ポリマー流れの曲がり現象（ベンディング）が発生し、これが原因となって紡糸、延伸工程で毛羽や断糸などを発生するといった成形性の問題がある。

【0006】また、近年の環境意識の高まりの中で、アンチモンのような毒性の強い金属を触媒として使用することは微量であるにしても望ましくなく、特に、アンチモンを含有しないポリエステルが求められている。

【0007】該アンチモン化合物以外の重縮合触媒として、チタンテトラブトキシドのようなチタン化合物を用いることも提案されているが、該チタン化合物を使用した場合、得られたポリエステルは上記のような、口金異物堆積に起因する成形性の問題は解決できるが、ポリエステル自身が黄色く着色し、溶融熱安定性も悪いといった新たな問題が発生する。

【0008】このうち着色問題を解決するために、コバルト化合物をポリエステルに添加して黄味を抑えることが一般的に行われる。確かにコバルト化合物を添加することによってポリエステルの色相は向上させることができるが、該コバルト化合物を添加することによってポリエステルの溶融熱安定性が低下し、ポリマーの分解も起こりやすくなるという問題があり、さらに、コバルト化合物は毒性も高く、前述の環境の観点からも使用しないことが好ましい。

【0009】また、他のチタン化合物として、特公昭48-2229号公報には水酸化チタンを、特公昭47-26597号公報には $\alpha$ -チタン酸を、それぞれ触媒として使用することが開示されている。しかしながら、前

者の方法では水酸化チタンの粉末化が容易でなく、一方、後者の方法では $\alpha$ -チタン酸が変質し易いなど、その保存、取扱いが容易でなく、いずれも工業的に採用するのは適当な方法ではない。

【0010】また、特公昭59-46258号公報にはチタン化合物とトリメリット酸とを反応させて得られた生成物を、特開昭58-38722号公報にはチタン化合物と亜リン酸エステルとを反応させて得られた生成物を、それぞれ触媒として使用することが開示されている。確かに、この方法によれば色調は良くなり、さらに溶融熱安定性もある程度は向上しているものの、十分なものではなく、さらなる改善が望まれている。

【0011】さらに、特開平7-138354号公報においてはチタン化合物とリン化合物との錯体を触媒とすることが提案されており、この方法によれば色調は良くなり、溶融熱安定性もある程度は向上するものの、十分なものではない。

【0012】なお、これらのチタン-リン系触媒はその触媒自身がポリエステルポリマー中の異物となることが多く、この問題についても解決されることが望まれていた。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記従来技術が有していた問題点を解消し、良好な色調を有し、異物が少なく溶融熱安定性に優れたポリエステルの製造方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記従来技術に鑑み鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明の目的は、二官能性芳香族カルボン酸のトリメチレングリコールエステルおよび／またはその低重合体もしくはテトラメチレングリコールエステルおよび／またはその低重合体を、チタン系重縮合触媒の存在下重縮合反応させて得られる、下記(a)～(b)の各要件を同時に満足するポリエステルを製造するに際し、該チタン系重縮合触媒として下記一般式(I)で表される化合物と、下記一般式(II)で表されるリン化合物とをリン／チタン原子換算のモル比で(1/1)～(3/1)で反応させて得られる化合物を、二官能性芳香族カルボン酸のエチレングリコールエステルおよび／またはその低重合体を構成する全酸成分を基準としてチタン原子換算で10～40mmol%添加することの特徴とする、ポリエステルの製造方法により達成される。

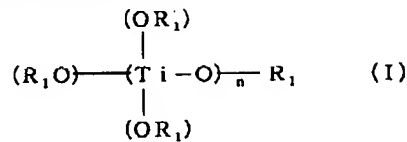
(a) 該ポリエステルを290℃、真空下で10分間溶融し、これをアルミニウム板上で厚さ3.0±1.0mmのプレートに成形後ただちに氷水中で急冷し、該プレートを160℃、1時間乾燥結晶化処理後、色差計調整用の白色標準プレート上に置き、プレート表面の色調をミノルタ社製ハンター型色差計CR-200を用いて測定した時のL値が80.0以上、b値が-2.0～5.

0の範囲にあること。

(b) 実質的にコバルト成分を含まないこと。

【0015】

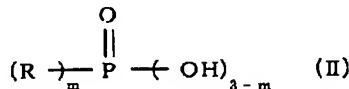
【化6】



(R<sub>1</sub>は炭素数2～10個のアルキル基を、nは1～3の整数を示す。)

【0016】

【化7】



(Rは



であり、かつn=0～3、m=1～2である。)

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の製造方法を詳細に説明する。本発明のポリステルを構成する二官能性芳香族カルボン酸のトリメチレングリコールエステルおよび／またはその低重合体もしくはテトラメチレングリコールエステルおよび／またはその低重合体における二官能性芳香族カルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルメタンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、β-ヒドロキシエトキシ安息香酸等を挙げることができ、特にテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸であることが好ましい。

【0018】上記の二官能性芳香族カルボン酸のトリメチレングリコールエステルおよび／またはその低重合体もしくはテトラメチレングリコールエステルおよび／またはその低重合体はいかなる方法によって製造されたものであってもよいが、通常、二官能性芳香族カルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とトリメチレングリコールまたはテトラメチレングリコールまたはそれらのエステル形成性誘導体とを加熱反応させることによって製造される。

【0019】例えばポリトリメチレンテレフタレート原料であるテレフタル酸のトリメチレングリコールエステルおよび／またはその低重合体について説明すると、テレフタル酸とトリメチレングリコールとを直接エステル化反応させるか、テレフタル酸の低級アルキルエステ

ルとエチレングリコールとをエステル交換反応させるかまたはテレフタル酸にトリメチレンオキサイドを付加反応させる方法が一般に採用される。

【0020】なお、上記の二官能性芳香族カルボン酸のトリメチレングリコールエステルおよび／またはその低重合体もしくはテトラメチレングリコールエステルおよび／またはその低重合体には、本発明の効果が実質的に損なわれない範囲内、具体的には全酸成分を基準として10モル%以下、好ましくは5モル%以下の範囲で共重合可能な他成分が含まれていてもよい。

【0021】好ましく用いられる共重合可能な他成分としては、酸成分として、例えば、アジピン酸、セバシン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸などの脂肪族、脂環式の二官能性ジカルボン酸、グリコール成分として、例えば、構成炭素数が2個以上のアルキレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールSのような脂肪族、脂環式、芳香族のジオール化合物およびポリオキシアルキレングリコール、ヒドロキシカルボン酸として、例えば、β-ヒドロキシエトキシ安息香酸、p-オキシ安息香酸などを挙げることができ、これらは、一種を単独で用いても、二種以上を併用しても、上記の共重合範囲内であれば問題は無い。

【0022】本発明の製造方法においては、チタン系触媒の存在下、二官能性芳香族カルボン酸のトリメチレングリコールエステルおよび／またはその低重合体もしくはテトラメチレングリコールエステルおよび／またはその低重合体を重縮合反応させてポリエステルを得るが、その際、該重縮合触媒として下記一般式(I)で表される化合物と、下記一般式(II)で表されるリン化合物とをリン／チタン原子換算のモル比が(1/1)～(3/1)で反応させて得られる化合物を、二官能性芳香族カルボン酸のエチレングリコールエステルおよび／またはその低重合体を構成する全酸成分を基準としてチタン原子換算で10～40mmol%添加することが必要である。

【0023】

【化8】



テルおよび／またはその低重合体もしくはテトラメチレングリコールエステルおよび／またはその低重合体を構成する全酸成分を基準として、チタン原子換算で10～40mmol%添加する。該添加量が10mmol%未満であると、重縮合反応が十分進まず、所望の重合度のポリエステルが得られないか、もしくは重縮合反応が非常に遅くなるため製造効率上好ましくない。一方、40mmol%を越えると得られたポリエステルの色相、特に黄味が増し、使用に供することのできる成形物が得られない。

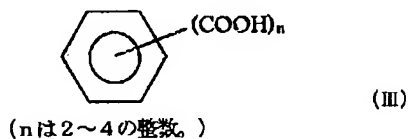
【0031】また、その添加時期は、二官能性芳香族カルボン酸のトリメチレングリコールエステルおよび／またはその低重合体もしくはテトラメチレングリコールエステルおよび／またはその低重合体の重縮合反応を開始する以前の任意の段階であればよく、さらに、その添加方法は従来公知の任意の方法をいずれも採用することができ、例えば、触媒の溶液またはスラリーを第一段階反応終了後に反応系内へ添加する方法等を挙げることができる。

【0032】なお、触媒として用いる反応生成物は、化合物(I)と化合物(II)とを反応させて得たあと、ポリエステルの重縮合反応触媒としてそのまま使用しても、アセトンなどによって再結晶・精製してから用いてもどちらでもよい。

【0033】さらに、本発明の製造方法においては、化合物(I)と化合物(II)とを反応させる以前の任意の段階で、あらかじめ、該化合物(I)と下記一般式(III)で表される芳香族多価カルボン酸またはその無水物とを反応させてチタン化合物を得、次いで該チタン化合物と化合物(II)とをリン／チタン原子換算のモル比で(1/1)～(3/1)で反応させて得られる化合物を、重縮合触媒として用いると、更に得られたポリエステルの色相が向上するので好ましい。

【0034】

【化10】



【0035】ここで、該一般式(III)で表される芳香族多価カルボン酸またはその無水物(以下、単に化合物(III)と略記することがある。)として、具体的には、フタル酸、トリメリット酸、ヘメリット酸、ピロメリット酸およびこれらの無水物を好ましく用いることができ、特にチタン化合物との反応性や、触媒として用いた場合のポリエステルの親和性の観点からトリメリット酸を用いることが好ましい。

【0036】化合物(I)と化合物(III)とを反応させる場合には、溶媒に化合物(III)の一部または

全部を溶解し、化合物(I)を滴下し、0℃～200℃の温度で30分以上反応させれば良い。この際の反応圧力は特に制限はなく、常圧で充分である。なお、溶媒としては、化合物(III)の一部または全部を溶解し得るものであれば任意に使用できるが、特にエタノール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ベンゼン、キシレン等が好ましい。

【0037】この反応における化合物(I)と化合物(III)とのモル比は広い範囲を採ることができるが、化合物(I)の割合が多すぎると、得られるポリエステルの色調が悪化したり、軟化点が低下したりする傾向があり、逆に該化合物(I)が少なすぎると重縮合反応が進みにくくなる傾向があるため、化合物(I)と化合物(III)との反応割合は、モル比で(2/1)～(2/5)とすることが好ましい。この反応によって得られる反応生成物は、そのまま前述の化合物(II)と反応させても、アセトンなどによって再結晶・精製した後、化合物(II)と反応させてもどちらでもよい。

【0038】上述の製造方法によって得られるポリエステルは、ハンター型色差計より得られるL値が80.0以上、b値が-2.0～5.0の範囲にある。ここで、該L値が80.0未満である場合、白度が低くなるため使用に供することができる成形物が得られない。また、b値が-2.0未満であると、黄味は少ないが、青味が増し、一方、5.0を越えると黄味が強くなるため、同様に使用に供することができる成形物が得られない。該L値は好ましくは82以上、特に好ましくは83以上であり、該b値の好ましい範囲は-1.0～4.5、特に好ましくは0.0～4.0である。

【0039】なお、本発明におけるL値およびb値は、以下の方法に従って測定を行った。すなわち、該ポリエステルを290℃、真空下で10分間溶融し、これをアルミニウム板上で厚さ3.0±1.0mmのプレートに成形後ただちに氷水中で急冷し、該プレートを160℃、1時間乾燥結晶化処理後、色差計調整用の白色標準プレート上に置き、プレート表面の色調をミノルタ社製ハンター型色差計CR-200を用いて測定した。

【0040】また、製造するポリエステルは平均粒子径3μm以上の異物の含有量が500ケ/g以下であることが好ましい。該含有量が500ケ/g以下であると、溶融成形時におけるフィルター詰まりや溶融紡糸時のバック圧上昇が格段に抑制される。該含有量は、特に好ましくは400ケ/g以下である。

【0041】さらに、製造するポリエステルは、250℃、窒素雰囲気下における15分間の加熱溶融後の主鎖切断数が4.0eq/ton以下であることが望ましい。該主鎖切断数が4.0eq/ton以下であると、溶融成形時の劣化が格段に抑制されるため、成形物の力学特性や色相なども向上する。

【0042】また、製造するポリエステルは実質的にコバルト原子を含まない。コバルト原子を含むポリエステルは、熔融熱安定性が低く、分解が起こりやすくなるという問題がある。なお、ここで“実質的に”とは、該コバルト原子を、整色剤もしくは重縮合触媒としては含有していないことを意味する。

【0043】本発明において製造するポリエステルの固有粘度は0.55～1.0の範囲にあることが好ましい。該固有粘度がこの範囲内にあると、得られるポリエステルを熔融成形して得た成形物の強度も十分にあり、且つ熔融粘度も高くなり過ぎて、熔融成形そのものが困難となる。該固有粘度のさらに好ましい範囲は、0.60～0.90であり、特に好ましくは0.62～0.80である。

【0044】なお、本発明の製造方法においては、必要に応じてトリメチルホスフェートなどの安定剤をポリエステル製造における任意の段階で加えてもよく、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、蛍光増白剤、艶消剤、整色剤、消泡剤その他の添加剤などを配合してもよい。

【0045】さらに、ポリエステルのカラーを微調整するためにはポリエステルの製造段階においてアゾ系、トリフェニルメタン系、キノリン系、アントラキノ系、フタロシアニン系等の有機青色顔料や無機青色顔料などの整色剤を添加することができる。なお、本発明の製造方法においては、当然のことながら毒性を有する金属であるコバルト等を含む無機青色顔料は整色剤としては用いないので、得られるポリエステルは実質的にコバルトを含まないものとなる。

【0046】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に

$$\text{主鎖切断数 (eq/ton)} = \left\{ \left( \frac{IV_1}{3.07 \times 10^{-4}} \right)^{130} - \left( \frac{IV_0}{3.07 \times 10^{-4}} \right)^{130} \right\} \times 10^{-6}$$

【0052】（ただし、 $IV_0$ は熱処理前の固有粘度、 $IV_1$ は熱処理後の固有粘度を示す）

【0053】（5）紡糸口金異物：成形性の指標として、得られたポリエステルをチップとなし、これを250℃で熔融し、孔径0.15mmφ、孔数12個の紡糸口金から吐出し、600m/分で2日間紡糸し、口金異物の高さを測定した。この高さが大きいほどベンディングが発生しやすく、成形性に劣るポリマーであることを示す。

【0054】（6）ポリマー中粗大粒子含有量：ポリマー100mgをヘキサフルオロイソプロパノール20mlに溶解し、その溶液を目開き3μm、直径2.5cmのポリテトラフルオロエチレン製メンブレンフィルター（ADVANTEC社製「T300A」）を用い、25℃、20kPaにて濾過し、フィルター上に捕捉された粗大粒子の数を光学顕微鏡によりカウントし、ポリマー1gあたりの含有量に換算した。

説明するが、本発明はこれにより何等限定を受けるものではない。ただし上述の通り色相、異物数、熔融熱安定性の測定については、本実施例記載の方法で実施する必要があることはいうまでもない。なお、実施例中の部および%は、特別な記載がない限り重量部および重量%を表す。

【0047】（1）固有粘度：常法に従い、35℃のオルソクロロフェノール溶液で測定した値から求めた。

【0048】（2）色調：得られたポリマーを290℃、真空下で10分間熔融し、これをアルミニウム板上で厚さ3.0±1.0mmのプレートに成形後ただちに氷水中で急冷し、該プレートを160℃、1時間乾燥結晶化処理後、色差計調整用の白色標準プレート上に置き、プレート表面の色調をミノルタ社製ハンター型色差計CR-200を用いて測定し、ハンターのL、b値を得た。L値は明度を示し数値が大きいほど明度が高いことを示し、b値はその値が大きいほど黄色の度合いが大きいことを示す。

【0049】（3）チタン含量：触媒化合物中のチタン濃度は、リガク社製蛍光X線測定装置3270を用い、常法に従って測定を行った。

【0050】（4）熔融熱安定性（主鎖切断数）：ポリエステルペレットを外形10mm×内径8mm×長さ250mmのガラス試験管に入れ、窒素雰囲気下で250℃のバス中に15分間浸漬し、試験前後の固有粘度差より、ポリエステルポリマー1トンあたりのポリエステル主鎖の切断数（当量）を求めた。主鎖切断数は下記式より求められる。

【0051】

【数1】

【0055】【実施例1】

（1）触媒（A）の調製：トリメチレングリコール2.5部に無水トリメリット酸0.8部を溶解した後チタンテトラブトキシド0.7部（無水トリメリット酸に対して1/2モル）を滴下し、空気中常圧下80℃に保持して60分間反応熟成せしめた。その後常温に冷却し、アセトン15部を加え、析出物をNo.5ろ紙で濾過し、100℃で2時間乾燥せしめた。チタン含有量は11.5重量%であった。また、トリメチレングリコール131部にフェニルホスホン酸3.6部を120℃で10分間溶解した。このトリメチレングリコール溶液134.5部にさらにトリメチレングリコール40部を加えた後、上記チタン化合物5.0部を溶解させ、120℃で60分間攪拌し、白色スラリーを得た。この溶液のチタン含量は0.3%であった。

【0056】（2）ポリエステルの製造：テレフタル酸166部とトリメチレングリコール92部とを常法に従



ってエステル化反応させ、次いで得られた生成物を精留塔付き重縮合用フラスコへ入れ、重縮合触媒として上記操作で得られた触媒(A)スラリー0.95部(テレフタル酸ジメチルに対して、チタン原子換算で20mmol%)および整色剤としてテラゾールブルーを0.0002部加え、温度250℃、常圧で30分、更に4.0kPaの減圧下で15分反応を進行させた後、系内を徐々に減圧にし、攪拌下110分間反応させた。最終内温は250℃、最終内圧は49.3Paであり、得られたポリトリメチレンテレフタレートの固有粘度は0.680であった。結果を表1に示す。

【0057】[実施例2~5、比較例1~4] 実施例1のポリエステル製造において、リン/チタンのモル比、触媒添加量を表1記載のように変更したこと以外は同様の操作を行った。結果を表1に示す。

【0058】[実施例6]

(1) 触媒(B)の調製: トリメチレングリコール153部にフェニルホスホン酸5.0部を120℃で10分間溶解した。このトリメチレングリコール溶液134.6部に、チタンテトラブトキシド3.4部を滴下し、120℃で60分間攪拌し、白色スラリーを得た。このスラリーのチタン含量は0.3%であった。

(2) ポリエステルの製造: 実施例1のポリエステルの製造において、触媒として、上記の操作により得られた触媒(B)を用いたこと以外は同様の操作を行った。結果を表1に示す。

【0059】[実施例7]

ポリエステル製造: テレフタル酸ジメチル194部、トリメチレングリコール152部及び酢酸カルシウム0.12部を精留塔付き反応槽に投入し、常法に従ってエステル交換反応を行い、理論量のメタノールを留出させた後、リン酸0.09部を加え、第一段階の反応を終了した。次いで反応生成物を精留塔付き重縮合用フラスコへ入れ、重縮合触媒として、実施例1の操作により得られた触媒(A)溶液3.2部(テレフタル酸ジメチルに対して、チタンとして20mmol%)、および整色剤としてテラゾールブルーを0.0002部加え、温度250℃、常圧で30分、更に4.0kPa減圧下で15分反応を進行させた後、系内を徐々に減圧にし、攪拌下110分間反応させた。最終内温は250℃、最終内圧は49.3Paであり、得られたポリトリメチレンテレフタレートの固有粘度は0.678であった。ポリマーの色調および溶融熱安定性を表1に示す。

【0060】[比較例5] 実施例1のポリエステル製造において、触媒としてチタンテトラブトキシドのみを用い、該触媒の添加量をテレフタル酸ジメチルに対してチタン原子換算で20mmol%となるよう溶液の濃度および添加量を調整したこと以外は同様の操作を行った。結果を表1に示す。

【0061】[実施例8]

ポリエステル製造: 実施例7のポリエステルの製造において、触媒として、実施例6の操作により得た触媒(B)溶液を添加したこと以外は同様の操作を行った。結果を表1に示す。

【0062】[実施例9]

(1) 触媒(C)の調製: テトラメチレングリコール2.5部に無水トリメリット酸0.8部を溶解した後チタンテトラブトキシド0.7部(無水トリメリット酸に対して1/2モル)を滴下し、空气中常圧下80℃に保持して60分間反応熟成せしめた。その後常温に冷却し、アセトン15部を加え、析出物をNo.5ろ紙で濾過し、100℃で2時間乾燥せしめた。チタン含有量は11.5重量%であった。また、テトラメチレングリコール131部にフェニルホスホン酸3.6部を120℃で10分間溶解した。このトリメチレングリコール溶液134.5部にさらにテトラメチレングリコール40部を加えた後、上記チタン化合物5.0部を溶解させ、120℃で60分間攪拌し、白色スラリーを得た。この溶液のチタン含量は0.3%であった。

【0063】(2) ポリエステルの製造: テレフタル酸166部とテトラメチレングリコール109部とを常法に従ってエステル化反応させ、次いで得られた生成物を精留塔付き重縮合用フラスコへ入れ、重縮合触媒として上記操作で得られた触媒(A)スラリー0.95部(テレフタル酸ジメチルに対して、チタン原子換算で20mmol%)および整色剤としてテラゾールブルーを0.0002部加え、温度250℃、常圧で30分、更に4.0kPaの減圧下で15分反応を進行させた後、系内を徐々に減圧にし、攪拌下110分間反応させた。最終内温は250℃、最終内圧は49.3Paであり、得られたポリブチレンテレフタレートの固有粘度は0.700であった。結果を表1に示す。

【0064】[比較例6]

(1) 触媒(D)の調整: トリメリット酸0.80部をエタノールに溶解した後、チタンテトラブトキシドを0.64部を滴下し、空气中常圧の下80℃で保持して60分間熟成反応させた。反応熟成後常温に冷却し、アセトン15部を加え、沈殿を濾取した。この析出物のチタン含量は12%であった。

(2) ポリエステルの製造: 実施例1のポリエステルの製造において、触媒として、上記の操作により調整した触媒(D)を用い、該触媒の添加量をテレフタル酸に対してチタン原子換算で20mmol%となるよう触媒溶液の濃度および添加量を調整したこと以外は同様の操作を行った。結果を表1に示す。

【0065】[比較例7]

(1) 触媒(E)の調製: 実施例1記載の方法において、フェニルホスホン酸3.6部から代えて亜リン酸フェニル3.6部を用いたこと以外は同様の操作を行って触媒を調製し、白色スラリーを得た。このスラリーのチ

タン含量は0.3%であった。

(2) ポリエステルの製造：実施例1のポリエステルの製造において、触媒として上記の操作により得られた触媒(E)スラリー3.2部(テレフタル酸に対して、チタンとして20mmol%)を用いたこと以外は同様の操作を行った。結果を表1に示す。

【0066】[比較例8] 実施例1のポリエステルの製

造において、触媒として三酸化アンチモンを用い、該触媒の添加量を25mmol%としたこと以外は同様の操作を行った。結果を表1に示すが、口金異物の堆積が著しかった。

【0067】

【表1】

	触媒		生成ポリマー特性					成形性
	Ti/Ta モル比	触媒添加量 (mol%)	固有粘度 (dl/g)	色調		主鎖切断数 (eq/ton)	異物数 (t/g)	口金異物高さ (μm)
				L	b			
実施例1	2.0	20	0.680	88.0	1.2	2.7	290	7
実施例2	1.0	20	0.679	87.2	1.5	3.2	310	8
実施例3	3.0	20	0.681	88.2	0.9	2.4	340	5
実施例4	2.0	10	0.680	87.3	1.8	2.5	280	8
実施例5	2.0	30	0.680	87.2	2.0	3.7	370	9
実施例6	2.0	20	0.679	86.5	3.0	2.9	350	7
実施例7	2.0	20	0.678	87.0	3.2	3.5	400	8
実施例8	2.0	20	0.680	87.1	3.8	3.8	400	7
実施例9	2.0	20	0.700	89.0	1.1	2.9	290	6
比較例1	0.5	20	0.680	85.1	7.9	5.6	450	12
比較例2	3.5	20	反応進まず					
比較例3	2.0	5	反応進まず					
比較例4	2.0	45	0.679	83.8	7.5	4.9	560	15
比較例5	—	20	0.680	82.3	9.9	5.9	730	7
比較例6	—	20	0.681	84.0	6.2	5.3	580	9
比較例7	2.0	20	0.680	84.2	6.8	3.6	550	10
比較例8	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	0.679	84.4	0.5	3.5	380	52

【0068】

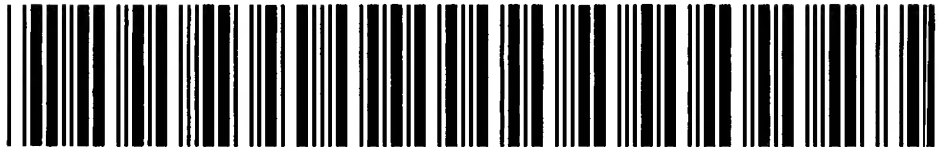
【発明の効果】本発明の方法によれば、色調に優れ、ポリマー中異物が少なく、かつ熔融熱安定性に優れたポリエステルを製造することができ、さらに得られたポリエ

ステルは長時間紡糸しても口金異物の発生量が非常に少なく成形性に優れているといった効果をも奏するものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J029 AA03 AB05 AC01 AC02 AD01  
 AE02 AE03 BA03 BA04 BA05  
 BA10 BB03A BB13A BD04A  
 BH02 CB05A CB06A CB10A  
 CC05A CC09 CE01 CF03  
 DB10 HA01 HA02 HB01 HB02  
 HD07 JB131 JC541 JC591  
 JF251 KE02 KE06 KE09

# IDS REFERENCES



FOR

JP2003293222

**Title:**  
**HIGH-WHITENESS POLYESTER FIBER**

**Abstract:**  
**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a high-whiteness polyester fiber not getting dingy even under repeated laundering and/or ironing and retaining high-level whiteness for a long period.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-293222  
(P2003-293222A)

(43) 公開日 平成15年10月15日 (2003. 10. 15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
D 0 1 F 6/92	3 0 3	D 0 1 F 6/92	3 0 3 A 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/45		C 0 8 K 5/45	4 L 0 3 5
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	
D 0 1 F 6/62	3 0 6	D 0 1 F 6/62	3 0 6 E

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-98405(P2002-98405)

(22) 出願日 平成14年4月1日 (2002. 4. 1)

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 服部 啓次郎

愛媛県松山市北吉田町7番地 帝人株式会社松山事業所内

(72) 発明者 塚本 亮二

愛媛県松山市北吉田町7番地 帝人株式会社松山事業所内

(74) 代理人 100099678

弁理士 三原 秀子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高白度ポリエステル繊維

(57) 【要約】

【課題】 繰返しの洗濯および/またはアイロン掛けによって黒ずみが発生せず、高いレベルの白度を長期にわたって保持できるポリエステル繊維を提供すること。

【解決手段】 アンチモン化合物を含まない重合触媒を用いて重縮合されたポリエステルからなり、420～460nmに最大蛍光強度を有する蛍光増白剤0.01～0.3重量%と、520～560nmに吸収ピークを有する染料0.1～10ppmとを原液配合により添加配合したことを特徴とする高白度ポリエステル繊維による。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アンチモン化合物を含まない重合触媒を用いて重縮合されたポリエステルからなり、420～460nmに最大蛍光強度を有する蛍光増白剤0.01～0.3重量%と、520～560nmに吸収ピークを有する染料0.1～10ppmとを原液配合により添加配合したことを特徴とする高白度ポリエステル繊維。

【請求項2】 繊維を筒編地として測定したカラーL・値とカラーb・値との差が98以上である請求項1記載の高白度ポリエステル繊維。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高白度ポリエステル繊維に関するものである。さらに詳しくは、繰返しの洗濯および／またはアイロン掛けによって黒ずみが発生せず、高いレベルの白度を長期にわたって保持するポリエステル繊維に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ポリエステル繊維は、物理的、化学的機能が優れているため、衣料用布帛素材として広く使用されているが、高い白度が要求される布帛用途では、ポリエステル固有の弱黄色を帯びる色調が問題となっている。この黄色味を打ち消し、ポリエステル繊維の白度を向上させるには、従来、蛍光染料（蛍光増白剤）により着色する方法あるいは特定の重合触媒を用いて色調を改善したポリエステルなどが提案されている。

【0003】例えば、特開平8-325846号公報には、420～460nmに最大蛍光強度を有する蛍光増白剤0.01～0.3重量%と、520～560nmに吸収ピークを有する染料0.1～10ppmとを原液配合により添加配合し、白度に優れたポリエステル繊維が開示されている。しかし、このポリエステル繊維からなる布帛に、繰返し洗濯および／またはアイロン掛けを施すと、徐々に布帛に黒ずみが発生し、白度が低下してくるという問題があった。

【0004】また、特開昭53-113893号公報にはチタン化合物を使用して重縮合し、特定量の蛍光剤と青色染料とを含有せしめ色調に優れたポリエステルを製造する方法が開示されている。この方法で製造されたポリエステル繊維からなる布帛は、確かに繰返し洗濯および／またはアイロン掛けによる黒ずみは少ないが、ポリエステル固有の黄色味色調がかなり残っており、高白度布帛用としてはなお不満足な色調レベルであるという課題が残っている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術を背景になされたもので、その目的は、繰返しの洗濯および／またはアイロン掛けによって黒ずみが発生せず、高いレベルの白度を長期にわたって保持するポリエステル繊維を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、上記課題は、アンチモン化合物を含まない重合触媒を用いて重縮合されたポリエステルからなり、420～460nmに最大蛍光強度を有する蛍光増白剤0.01～0.3重量%と、520～560nmに吸収ピークを有する染料0.1～10ppmとを原液配合により添加配合したことを特徴とする高白度ポリエステル繊維により達成されることが見出された。

## 【0007】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施形態について詳細に説明する。本発明でいうポリエステルとは、主たる繰返し単位としてエチレンテレフタレートが85モル%以上、好ましくは95モル%以上からなるポリエステルである。テレフタル酸成分および／またはエチレンジリコール成分以外の成分を少量（通常は、テレフタル酸成分に対して20モル%以下）共重合したものであっても良い。かかるポリエステルの固有粘度（35℃のオルソクロロフェノール溶液を溶媒として使用し算出）は、通常衣料用布帛素材として使用されるポリエステルと同じ程度の固有粘度0.45～0.70のものが好ましい。また、かかるポリエステルには、後述の蛍光増白剤および染料以外に、従来ポリエステルに添加配合されている艶消し剤、制電剤、紫外線吸収剤、光安定剤等を、本発明の効果を阻害しない範囲で任意に添加配合しても良い。

【0008】本発明のポリエステルは、通常用いられているアンチモン化合物を実質的に含まない重合触媒を使用して重縮合したポリエステルであることが大切である。

【0009】一般的に、ポリエステル布帛を繰返し洗濯および／またはアイロン掛けした場合、布帛が徐々に黒ずみを帯びて、白度が低下してくる（以下黒ずみと称する）。本発明者等はこの現象を鋭意解析し、黒ずみの主たる原因は、外部からの汚染物質等の付着によるのではなく、繊維表面へのポリエステル内部からの汚染物質析出であることを見出した。繊維表面に析出した汚染物質を化学分析した結果、その成分はアンチモンが主体であることを突き止め、前述のアンチモン化合物を実質的に含まない重合触媒を使用して重縮合したポリエステルに到達した。

【0010】アンチモンを含まない重合触媒としては、ポリエステルの重縮合触媒として一般的なチタン化合物、例えば、酢酸チタンやテトラ-n-ブトキシチタンなどを挙げることができる。特に望ましいのは、下記一般式（I）で表わされる化合物、もしくは一般式（I）で表わされる化合物と下記一般式（II）で表わされる芳香族多価カルボン酸またはその無水物を反応させた生成物である。

【0011】

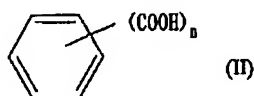
【化1】



【0012】[上記式中、Rはアルキル基および／またはフェニル基を示し、nは0～2の整数を示す。]

【0013】

【化2】

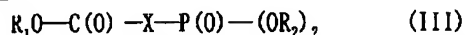


【0014】[上記式中、nは2～4の整数を表わす] 一般式(I)で表わされる化合物としては、Rがアルキル基および／またはフェニル基であれば特に限定されないが、テトラアルキル(またはフェニル)チタネート、ヘキサアルキル(またはフェニル)ジチタネート、オクタアルキル(またはフェニル)トリチタネートがあげられ、特にテトラアルキルチタネートが好ましい。具体的には、テトライソプロポキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラn-ブトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラフェノキシチタンなどが好ましく用いられる。また、かかるチタン化合物として反応させる一般式(II)で表される芳香族多価カルボン酸またはその無水物としては、フタル酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、ピロメリット酸およびこれらの無水物が好ましく用いられる。上記チタン化合物と芳香族多価カルボン酸またはその無水物とを反応させる場合には、溶媒に芳香族多価カルボン酸またはその無水物の一部とを溶解し、これにチタン化合物を滴下し、0～200℃の温度で30分以上反応させれば良い。

【0015】また、ポリエステル为重縮合工程で上記チタン化合物とともに用いられるリン化合物として、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸、ホスホネート化合物及びそれらの誘導体等があげられる。これらは単独で使用してもよく、また二種以上併用してもよい。本発明のポリエステルの製造に際しては、これらのリン化合物中、特に下記一般式(III)で表されるホスホネート化合物が好ましい。

【0016】

【化3】



【0017】[上記式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、同じかまたは異なっていて良く、かつ炭素数原子数1～4のアルキル基を示し、Xは、-CH<sub>2</sub>-または-CH(Y)を示す(Yは、ベンゼン環を示す)]

上述のホスホネート化合物としては、ホスホン酸のジメチルー、ジエチルー、ジプロピルーおよびジブチルエステルが挙げられ、具体的にはカルボメトキシメタンホスホン酸、カルボエトキシメタンホスホン酸、カルボプロポキシメタンホスホン酸、カルボブトキシメタンホスホン酸、カルボメトキシホスホノフェニル酢酸、カル

ボエトキシホスホノフェニル酢酸、カルボプロポキシホスホノフェニル酢酸、カルボブトキシホスホノフェニル酢酸等が挙げられる。

【0018】本発明においては、このようなチタン化合物を重合触媒とし、リン化合物を安定剤として、ポリエステル中に可溶なチタン化合物が全ジカルボン酸成分に対し、チタン元素として2～15ミリモル%含有され、かつポリエステル中のチタン元素とリン元素が下記式(1)および／または(2)を満足するように重縮合したポリエステルを使用するのが好ましい。

$$2 \leq P/Ti \leq 15 \quad (1)$$

$$10 \leq Ti + P \leq 100 \quad (2)$$

(上記式中、Tiはポリエステル中に含有されるポリエステル可溶チタン化合物のチタン元素の濃度(ミリモル%)、Pはポリエステル中に含有されるリン化合物のリン元素の濃度(ミリモル%)を示す。)

前述の式(1)の(P/Ti)が2未満の場合、色相が著しく黄味を帯び高白度ポリエステル繊維が得られなくなることが多い。また、(P/Ti)が15を超えるとポリエステルの重合反応性が大幅に低下し、目的の固有粘度のポリエステルを得ることができない。なお、(P/Ti)は3～12の範囲、さらには4～10の範囲がより好ましい。一方、前述の式(2)の(Ti+P)が10に満たない場合は、ポリエステルの重合反応性が大幅に低下し、高白度ポリエステル繊維として実用に耐えるレベルの固有粘度のポリエステルを得ることができない。また、(Ti+P)が100を超える場合は、ポリエステルの熔融紡糸時に紡糸口金周辺に異物が蓄積し、紡糸断糸が多くなることがある。なお、(Ti+P)は15～85の範囲、さらには20～70の範囲がより好ましい。

【0019】このような、アンチモン化合物を含まない重合触媒を用いて重縮合され、かつチタン元素およびリン元素の含有濃度が特定の範囲に限定されたポリエステルは、通常のポリエステルに比較して、それ自体黄色傾向が少なく、白度が大幅に向上している。従って、該ポリエステルに、後述の特定波長に最大蛍光強度を有する蛍光増白剤および吸収ピークを有する染料を各々特定量含有せしめることにより、高いレベルの白度を長期にわたって保持する高白度ポリエステル繊維を得ることができる。なお、ここでいう高白度とは、繊維を筒編地として測定したカラーL\*値とカラーb\*値との差(以下(L\*-b\*)値と称する)が98以上の色調をいう。(L\*-b\*)値が98未満のポリエステル繊維は高白度布帛用として好ましくない。

【0020】すなわち、該ポリエステルに、420～460nmに最大蛍光強度を有する蛍光増白剤0.01～0.3重量%と、520～560nmに吸収ピークを有する染料0.1～10ppmとを原液配合によって含有せしめることにより、(L\*-b\*)値が98以上の高白

度ポリエステル繊維が得られる。

【0021】本発明において、原液配合によりポリエステル繊維に添加配合する蛍光増白剤は、420～460 nmに最大蛍光強度を有していることが必要であり、最大蛍光強度がこの範囲外では、十分な白度が得られない。かかる蛍光増白剤としては、例えば、ユビテックス OB[2, 5-ビス(5'-メトキシベンゾオキゾリル(2))チオフェン、チバガイギー社製]、OB-1[4, 4'-ビス(ベンゾオキサゾール-2-イル)スチルベン、イーストマンコダック社製]等を挙げることができ、なかでも、OB-1が好ましい。

【0022】上記蛍光増白剤の配合量はポリエステル繊維に対して0.01～0.3重量%とする必要があり、特に、0.05～0.2重量%とすることが好ましい。蛍光増白剤の配合量が0.01重量%未満の場合には、増白効果が不十分であり、ポリエステル繊維の黄色味を消すことができない。一方、0.3重量%を越えて配合した場合には、濃度消光現象を起こし、逆に黄色味が増加して、増白性能が低下するので不適当である。

【0023】本発明においては、上記蛍光増白剤に加えて、520～560 nmに吸収ピークを有する染料を0.1～10 ppm配合することが肝要であり、本発明のポリエステル繊維が、従来にない著しい白度の向上を示すのは、後述するように上記蛍光増白剤と上記染料が同時にポリエステル中に存在することによる相乗効果のためである。上記染料は、520～560 nmに吸収ピークを有していることが必要であり、吸収ピークがこの範囲外では、上記蛍光増白剤との相乗効果が認められず、十分な白度が得られない。かかる520～560 nmに吸収ピークを有する染料としては、例えば、CI Solvent Red 121、CI Solvent Red 151、Sumiplast Red 3Bなどを挙げることができ、なかでも、CI Solvent Red 121が好ましく用いられる。上記染料の配合量は、ポリエステル繊維に対して0.1～10 ppmとする必要があり、特に、0.5～5 ppmとすることが好ましい。上記染料の配合量が0.1 ppm未満では、蛍光増白剤との相乗効果による白度向上効果が不十分であり、10 ppmを越えて配合した場合には、赤味が目立つようになり、満足できる白度が得られなくなるため不適当である。

【0024】上記蛍光増白剤および染料をポリエステル中に添加配合するには、特別な方法を採用する必要はなく、例えばポリエステルの重合工程に加える方法、蛍光増白剤と染料をマスターバッチ化した後、ベースポリエステルと混練する方法、蛍光増白剤と染料を液状ポリエステルとあらかじめ混合した液状改質剤を紡糸直前の熔融ポリエステル流中に計量しながら注入添加する方法等が用いられる。なかでも、添加剤の取扱性や多品種少量生産対応を考慮すると、マスターバッチを用いる方法が

好ましい。以上のように蛍光増白剤および染料を原液配合したポリエステルの繊維化するには、常法により乾燥、熔融紡糸、延伸、熱処理すればよい。なお、紡糸後巻き取ることなく、連続して延伸を行うスピンドロー(直延)方式で製糸しても良い。また、2000 m/min～4000 m/minで紡糸巻き取りして、延伸と同時に仮撚を行う延伸仮撚加工方式で仮撚加工糸としても良い。

【0025】本発明の高白度ポリエステル繊維の断面形状は特に限定されるものではなく、本発明の効果を損なわない範囲であれば、丸断面繊維、異形断面繊維、中空繊維のいずれであっても良い。

【0026】かくして得られた高白度ポリエステル繊維は、繰返しの洗濯および/またはアイロン掛けによっても黒ずみが発生せず、高白度( $L^*$ - $b^*$ )値98以上)を長期にわたって保持する性能を有している。

【0027】

【実施例】以下、実施例により、本発明を更に具体的に説明する。なお、実施例における各項目は次の方法で測定した。

(1) 固有粘度

オルソクロロフェノールを溶媒として使用し35℃で測定した。

(2)  $L^*$ 、 $b^*$ 値、( $L^*$ - $b^*$ )値

ポリエステル繊維を12ゲージ丸編機で30 cm長の筒編みとし、マクベス社製カラー測定装置(Macbeth COLOR-EYE)を用い、 $L^*$ 値、 $b^*$ 値を測定し、その差を処理前の( $L^*$ - $b^*$ )値とした。測定後の筒編みを下記条件で繰返し50回洗濯およびアイロン掛けを行った後、 $L^*$ 値、 $b^*$ 値を測定し、その差を処理後の( $L^*$ - $b^*$ )値とした。

(繰返し洗濯) JIS 0844 A-1の条件で洗い、水洗、脱水および乾燥を実施した。

(アイロン掛け) 上記洗濯実施毎に、JIS L-0850 B法の条件で実施した。

【0028】[実施例1] テレフタル酸ジメチル100部とエチレングリコール70部の混合物に、テトラ- $n$ -ブチルチタネート0.009部を加圧反応が可能なSUS製容器に仕込み、0.07 MPaの加圧を行い140℃から240℃に昇温しながらエステル交換反応させた後、トリエチルホスホアセテート0.04部を添加し、エステル交換反応を終了させた。その後反応生成物を重合容器に移し、290℃まで昇温し、30 Pa以下の高真空にて重縮合反応を行って、固有粘度0.60であるポリエステルを得、ペレット状に裁断しポリエステルペレットとした。なお、このポリエステル中のチタン元素濃度( $Ti$ )およびリン元素濃度( $P$ )は、 $P/Ti=6$ 、 $Ti+P=35 \text{ mmol } \%$ の範囲であった。

【0029】得られたポリエステルペレット97重量部と、該ポリエステルペレット96.7重量部、OB-1



(イーstromンコダック社製、440nmに最大蛍光強度を有する蛍光増白剤) 3.3重量部、CI Solvent Red 121 (540nmに吸収ピークを有する染料) 83ppmからなるポリエステル組成物(マスターペレット) 3.0重量部とを攪拌混合後、160℃で乾燥し、スクリー式押出機を装備した溶融紡糸設備で熔融し、290℃に保たれたスピンドルを通し、孔径0.3mmの吐出孔を48個穿設した紡糸口金より吐出し、冷却・固化後、油剤を付与して、1200m/分の速度で引き取った。得られた未延伸糸を常法により3.3倍に延伸し、熱セットして、167dtex/48フィラメントのポリエステル繊維を得た。該ポリエステル繊維中のOB-1およびCI Solvent

Red 121の含有量を表1に示す。

【0030】該ポリエステル繊維を12ゲージ丸編機で30cm長の筒編みとし、L\*値、b\*値((L\*-b\*)値)を測定した結果、表1に示すように(L\*-b\*)値は101.9であった。また、該筒編地を上記(繰返し洗濯および(アイロン掛け)の条件で繰返し洗濯およびアイロン掛けを行った後L\*値、b\*値((L\*-b\*)値)を測定した結果、表1に示すように、(L\*-b\*)値は100.4であり、高白度が維持されていた。

【0031】

【表1】

	蛍光増白剤 <sup>*1)</sup> 含有量(重量%)	染料 <sup>*2)</sup> 含有量 (ppm)	処理前 (L*-b*)値	処理後 (L*-b*)値
実施例1	0.10	2.5	101.9	100.4
比較例1	0.10	2.5	100.8	85.4
実施例2	0.02	2.5	99.3	100.2
実施例3	0.28	2.5	103.1	103.4
実施例4	0.10	0.20	99.7	99.5
実施例5	0.10	9.0	102.4	101.3
比較例2	0.004	2.5	91.2	91.0
比較例3	0.32	2.5	89.7	84.5
比較例4	0.10	0.04	90.3	89.3
比較例5	0.10	11.0	85.2	84.3

\*1) OB-1(440nmに最大蛍光強度を有する蛍光増白剤)

\*2) CI Solvent Red 121(540nmに吸収ピークを有する染料)

【0032】[比較例1]テレフタル酸ジメチル100部とエチレングリコール70部の混合物に、テトラ-*n*-ブチルチタネート0.009部を加圧反応が可能なSU S製容器に仕込み、0.07MPaの加圧を行い140℃から240℃に昇温しながらエステル交換反応させた後、トリエチルホスホノアセート0.04部を添加し、エステル交換反応を終了させた。その後反応生成物に三酸化二アンチモン0.053部添加し、混合物を重合容器に移し、290℃まで昇温し、30Pa以下の高真空にて重縮合反応を行って、固有粘度0.60であるポリエステルを得、ペレット状に裁断しポリエステルペレットとした。なお、このポリエステルのチタン元素濃度(Ti)およびリン元素濃度(P)は、P/Ti=6、Ti+P=35mmol%の範囲であり、アンチモン化合物(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として)の含有量は30mmol%であった。

【0033】得られたポリエステルペレットを用い実施例1と同じ方法、条件でポリエステル繊維を作成し、筒編となし、L\*値、b\*値((L\*-b\*)値)を測定した。さらに上記の条件で繰返し洗濯およびアイロン掛けを行った後L\*値、b\*値((L\*-b\*)値)を測定した。表1から明らかなように、処理前は高い白度であ

った本比較例におけるポリエステル繊維筒編は、繰返し洗濯およびアイロン掛け後、その白度((L\*-b\*)値)が98以下に低下した。

【0034】[実施例2～5、比較例2～5]ポリエステル繊維中のOB-1およびCI Solvent Redの含有量をおのの表1に示す含有量とする以外は実施例1と同じ方法、条件でポリエステル繊維を作成し、筒編となし、L\*値、b\*値((L\*-b\*)値)を測定した。さらに上記(繰返し洗濯および(アイロン掛け)の条件で繰返し洗濯およびアイロン掛けを行った後L\*値、b\*値((L\*-b\*)値)を測定した。

【0035】表1から明らかなように、OB-1あるいはCI Solvent Redの含有量が本発明の範囲を外れる比較例2～5においては、処理前および処理後の(L\*-b\*)値が98未満であり、高白度ポリエステル繊維として使用できる品位ではなかった。

【0036】

【発明の効果】本発明によれば、繰返しの洗濯および/またはアイロン掛けによって黒ずみが発生せず、高いレベルの白度を長期にわたって保持するポリエステル繊維を提供することができる。

(6) 003-293222 (P2003-293222A)

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 CF051 EV306 FD096 FD097  
GK01  
4L035 BB91 GG02 GG03 JJ21 JJ28